

Можно показать (см. цитированную на стр. 565 статью), что своеобразный характер функции α , упомянутой в начале параграфа, может привести к тому, что определяемая этим правилом равновесная форма кристалла будет содержать ряд плоских участков, соответствующих кристаллическим плоскостям с небольшими значениями Миллера. Величина плоских участков быстро уменьшается с увеличением индексов Миллера. Практически это должно привести к тому, что равновесная форма будет состоять из небольшого числа плоских участков, которые, однако, не пересекаются под углами, а соединены закругленными участками.

§ 156. Поверхностное давление

Условие равенства давлений двух соприкасающихся фаз мы обосновывали (§ 12) равенством сил, действующих на поверхности раздела со стороны обеих фаз. При этом, как и везде, пренебрегались поверхностные эффекты. Между тем ясно, что если поверхность раздела не плоская, то при ее смещении меняется, вообще говоря, ее площадь, а потому и поверхностная энергия. Другими словами, наличие искривленной поверхности раздела между фазами приводит к появлению дополнительных сил, и в результате давления обеих фаз уже не будут одинаковыми; их разность называют *поверхностным давлением*.

Таким образом, условия равновесия требуют теперь постоянства вдоль системы лишь температуры и химического потенциала. При заданных значениях этих величин, а также и полного объема системы должен быть минимальным (по отношению к смещению поверхности раздела) термодинамический потенциал Ω .

Рассмотрим две изотропные фазы (две жидкости или жидкость и пар). Имея в виду лишь термодинамические аспекты вопроса, будем считать, что одна из фаз (фаза 1) представляет собой шар, погруженный в другую фазу. Тогда давления постоянны вдоль каждой из фаз и полный термодинамический потенциал Ω системы дается формулой

$$\Omega = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + \alpha \delta, \quad (156,1)$$

где первые два члена составляют объемную часть потенциала, а индексы 1 и 2 относятся к двум фазам.

Давления двух фаз, находящихся в равновесии друг с другом, удовлетворяют уравнениям $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) \equiv \mu$, где μ — общее значение обоих химических потенциалов. Поэтому при постоянных μ и T надо считать постоянными также и P_1, P_2 (а также коэффициент поверхностного натяжения α). Учитывая постоянство суммы $V_1 + V_2$, находим условие минимальности Ω в виде

$$d\Omega = -(P_1 - P_2) dV_1 + \alpha d\delta = 0.$$

Наконец, подставив сюда $V_1 = \frac{4\pi}{3} r^3$, $\xi = 4\pi r^2$ (где r — радиус шара), получим искомую формулу

$$P_1 - P_2 = \frac{2\alpha}{r}. \quad (156,2)$$

В случае плоской поверхности раздела ($r \rightarrow \infty$) оба давления, как и следовало ожидать, совпадают.

Формула (156,2) определяет лишь разность давлений в обеих фазах; вычислим теперь каждое из них в отдельности.

Давления P_1 и P_2 удовлетворяют уравнению $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T)$. Общее же давление обеих фаз при плоской поверхности раздела между ними (обозначим его P_0) определяется при той же температуре из соотношения $\mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_0, T)$. Вычтя второе равенство почленно из первого, имеем

$$\mu_1(P_1, T) - \mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_2, T) - \mu_2(P_0, T). \quad (156,3)$$

Предполагая разности

$$\delta P_1 = P_1 - P_0, \quad \delta P_2 = P_2 - P_0$$

относительно малыми и разлагая по ним обе стороны равенства (156,3), находим

$$v_1 \delta P_1 = v_2 \delta P_2, \quad (156,4)$$

где v_1 , v_2 — молекулярные объемы (см. (24,12)). Присоединив сюда формулу (156,2), переписанную в виде $\delta P_1 - \delta P_2 = 2\alpha/r$, найдем искомые δP_1 и δP_2 в виде

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_2}{v_2 - v_1}, \quad \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_1}{v_2 - v_1}. \quad (156,5)$$

Для капли жидкости в паре имеем $v_1 \ll v_2$; рассматривая пар как идеальный газ, имеем $v_2 = T/P_2 \approx T/P_0$ и в результате находим

$$\delta P_{ж} = \frac{2\alpha}{r}, \quad \delta P_{г} = \frac{2v_{ж}\alpha}{rT} P_0 \quad (156,6)$$

(для ясности пишем индексы «ж» и «г» вместо 1 и 2). Мы видим, что давление пара над каплей превышает давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости, увеличиваясь с уменьшением радиуса капли.

При достаточно малых размерах капли, когда $\delta P_{г}/P_0$ уже не мало, формулы (156,6) становятся непригодными, так как ввиду сильной зависимости объема пара от давления недопустимо произведенное при переходе от (156,3) к (156,4) разложение. Для жидкости ввиду ее малой сжимаемости влияние изменения давления незначительно и левую сторону уравнения (156,3) можно по-преж-

нему заменить на $v_{\text{ж}}\delta P_{\text{ж}}$. В правой же стороне подставляем химический потенциал пара в виде $\mu = T \ln P_{\text{г}} + \chi(T)$ и находим

$$\delta P_{\text{ж}} = P_{\text{ж}} - P_0 = \frac{T}{v_{\text{ж}}} \ln \frac{P_{\text{г}}}{P_0}.$$

Поскольку в данном случае $\delta P_{\text{ж}} \gg \delta P_{\text{г}}$, то разность $P_{\text{ж}} - P_0$ можно заменить на $P_{\text{ж}} - P_{\text{г}}$, и, используя формулу (156,2) для поверхностного давления, получаем окончательно

$$\ln \frac{P_{\text{г}}}{P_0} = \frac{2\alpha v_{\text{ж}}}{rT}. \quad (156,7)$$

Для пузырька пара в жидкости аналогичным образом получаются те же формулы (156,6—7) с обратными знаками в них.

§ 157. Поверхностное натяжение растворов

Рассмотрим теперь поверхность раздела между жидким раствором и газообразной фазой; речь может идти о каком-либо газе и его растворе в жидкости, о жидком растворе и его паре и т. п.

Подобно тому как это было сделано в § 154, произведем разделение всех термодинамических величин рассматриваемой системы на объемные и поверхностные части; способ разделения фиксируется условиями $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ для объема и числа частиц растворителя. Другими словами, весь объем V системы делится целиком между двумя фазами, причем так, что, умножив V_1 и V_2 на соответствующие объемные плотности чисел частиц растворителя, мы получим в сумме как раз полное число N частиц растворителя в системе. Таким образом, по определению поверхностная часть $N_s = 0$.

Наряду с другими величинами будет представлено в виде суммы двух частей и число частиц растворенного вещества: $n = n_0 + n_s$. Можно сказать, что n_0 есть количество растворенного вещества, которое было бы заключено в объемах V_1 и V_2 , будь оно распределено в них с постоянной вдоль каждого из них концентрацией, равной объемной концентрации соответствующего раствора. Определенное таким образом число n_0 может быть как больше, так и меньше истинного полного числа частиц растворенного вещества n . Если $n_s = n - n_0 > 0$, то это значит, что растворенное вещество скапливается с повышенной концентрацией в поверхностном слое (так называемая положительная адсорбция). Если же $n_s < 0$, то это значит, что в поверхностном слое имеется пониженная по сравнению с объемной концентрация (отрицательная адсорбция).

Коэффициент поверхностного натяжения раствора является функцией уже не одной, а двух независимых переменных. Поскольку производная от потенциала Ω по химическому потенциалу